

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

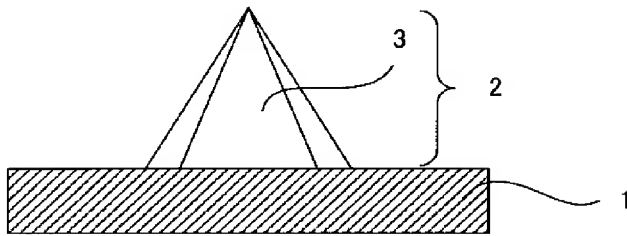
(10) 国際公開番号
WO 2005/078169 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/20, 9/02 [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002496
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 17 日 (17.02.2005) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 手嶋 勝弥 (TESHIMA, Katsuya) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-041834 2004 年 2 月 18 日 (18.02.2004) JP (74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋 4 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.)

[続葉有]

(54) Title: CORUNDUM CRYSTAL FORMED ITEM

(54) 発明の名称: コランダム結晶形成体



(57) Abstract: Mainly a corundum crystal formed item that results from direct growth of corundum crystal on a base material; and a process capable of easily producing the corundum crystal formed item at low cost. There is provided a corundum crystal formed item characterized by having a platinum base material and, formed thereon, a corundum crystal portion. There is further provided a process for producing a corundum crystal formed item, characterized in that corundum crystal is formed on a platinum base material in accordance with a flux

evaporation method in which a sample containing a raw material and a flux is heated so that crystal precipitation and growth are effected with flux evaporation as a driving force.

(57) 要約:

本発明は、基材上に直接コランダム結晶が成長したコランダム結晶形成体、およびこのコランダム結晶形成体を容易に安価に製造することが可能な製造方法を提供することを主目的とするものである。

本発明は、白金基材と、上記白金基材上に形成されたコランダム結晶部とを有することを特徴とするコランダム結晶形成体を提供する。また、原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆動力として結晶を析出および成長させるフラックス蒸発法により、白金基材上にコランダム結晶を形成することを特徴とするコランダム結晶形成体の製造方法を提供する。

WO 2005/078169 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

コランダム結晶形成体

技術分野

- [0001] 本発明は、例えばレーザー発振材料、高硬度軸受材料、物性測定用標準材料、宝飾品および高付加価値日用品等に用いることが可能なコランダム結晶形成体に関するものである。

背景技術

- [0002] 近年、天然に存在するような、結晶独自の立体形状を有する単結晶が、その未知なる特性から各分野で求められている。
- [0003] コランダム結晶の製造方法としては、(1)酸素および水素炎中にコランダム結晶の原料粉末を落下させながら結晶粒を成長させる火炎熔融法(ベルヌーイ法)、(2)コランダム結晶の原料粉末を適当なフラックスに混合して坩堝で熔融し、溶液を徐冷しながら結晶を析出・成長させる、または溶液を坩堝の中で温度勾配を付けながら結晶を析出・成長させる、あるいはフラックスを蒸発させながら結晶を析出・成長させるフラックス法(非特許文献1、非特許文献2参照)、(3)コランダム結晶の原料粉末を坩堝で熔融し、融液から結晶を引き上げるチョクラルスキー法(特許文献1、特許文献2参照)、(4)コランダム結晶の原料粉末を成形した後、水素ガス雰囲気中、高温で長時間加熱して焼結する方法(特許文献3参照)等が挙げられる。
- [0004] 上記(1)の火炎熔融法では、結晶の成長速度が速いため、高品質な結晶を得ることは困難であった。一方、上記(3)のチョクラルスキー法では、純度の高い結晶を製造することが可能であるため、得られた結晶はレーザー発振材料等に好適に用いられる。しかしながら、これらの方法では棒状の結晶が製造されるため、実際にレーザー発振材料等に使用する際には、得られた棒状の結晶を所望の形状となるように切削する必要がある、さらにコランダム結晶は硬度が高いことからコストがかかるという問題があった。また、これらの方法により得られるコランダム結晶は不純物を含まないのに対し、天然のコランダム結晶は不純物を含むものであり、容易に判別することができるため、宝飾品としての価値が非常に低いという欠点もあった。

[0005] また、上記(4)の成形後焼結する方法では、高温で長時間加熱しなければならず、膨大なエネルギーを必要とするため、コストがかかるという問題があった。

[0006] 一方、上記(2)のフラックス法では、フラックスとして酸化リチウム-酸化(フッ化)鉛、フッ化アルミニウム・ナトリウム、酸化リチウム-酸化タングステン-酸化(フッ化)鉛、酸化ビスマス-酸化ランタン-酸化(フッ化)鉛等を用いて、溶液を徐冷しながら結晶を析出・成長させることにより、板状の結晶が得られることが知られている。しかしながら、薄い板状の結晶しか得ることができず、上述したように実用化する際にコストがかかるという問題があった。

[0007] また、いずれの方法を用いても基材上に結晶を成長させることは困難であり、特に、種結晶を用いずに基材上に直接結晶を析出・成長させることは非常に困難である。さらに、基材上に結晶を貼付することも可能であるが、結晶の剥離が生じやすいという問題がある。

[0008] 特許文献1:特開平7-277893号公報

特許文献2:特開平6-199597号公報

特許文献3:特開平7-187760号公報

非特許文献1:Elwell D., Man-made gemstones, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1979)

非特許文献2:Elwell D., Scheel H. J., Crystal growth from high-temperature solutions, Academic Press, London (1975)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、基材上に直接コランダム結晶が成長したコランダム結晶形成体、およびこのコランダム結晶形成体を容易に安価に製造することが可能な製造方法を提供することを主目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するために、本発明は、白金基材と、上記白金基材上に形成されたコランダム結晶部とを有することを特徴とするコランダム結晶形成体を提供する。

[0011] 本発明のコランダム結晶形成体は、白金基材上に直接コランダム結晶が形成され

たものである、すなわち白金基材上に直接コランダム結晶を成長させたものであるもので、白金基材上に結晶を貼付したものとは異なり白金基材と結晶との接着強度が強いという利点を有し、種々の用途に用いることが可能である。

[0012] また本発明においては、上記コランダム結晶部は、{113}面、{012}面、{104}面、{110}面、{101}面、{116}面、{211}面、{122}面、{214}面、{100}面、{125}面、{223}面、{131}面、および{312}面からなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有するコランダム結晶からなるものであってもよい。本発明においては、コランダム結晶部を構成するコランダム結晶が上記の結晶面を有することから、レーザー発振材料等に使用する際にコランダム結晶に切削加工等を施すことがなく、または切削加工を施す場合であってもコランダム結晶が有する結晶面を利用して加工することができるため、低コストでの実用化が可能である。また、上記コランダム結晶は多面体結晶であり、天然のコランダム結晶に近いものであることから、宝飾品等としての価値が高いという利点も有する。

[0013] さらに本発明においては、上記コランダム結晶部は、{001}面以外の優位な結晶面を有するコランダム結晶からなるものであってもよい。本発明においては、コランダム結晶部を構成するコランダム結晶が{001}面以外の優位な結晶面を有することから、{001}面を優位な結晶面とする板状結晶に由来するものではなく、レーザー発振材料等に使用する際には切削加工等を施さなくてもよく、また切削加工を施す場合であってもコランダム結晶の形状を利用して加工することができるため、低コストで実用化することができる。また、上記コランダム結晶は天然のコランダム結晶に近いものであることから、宝飾品等としての価値が高いという利点も有する。

[0014] また本発明においては、上記コランダム結晶は、六角両錐形の結晶に由来することが好ましい。これにより、所定の結晶面を有するコランダム結晶とすることができ、レーザー発振材料等に使用する際に六角両錐形の形状を利用して加工を施すことができるため、低コストでの実用化が可能となるからである。また、六角両錐形の結晶に由来することから、多面体結晶であり、天然のコランダム結晶に近いものであるため、宝飾品等としての価値が高くなるからである。

[0015] さらに本発明においては、上記コランダム結晶は無色であってもよい。あるいは、上

記コランダム結晶中に、着色成分としてクロム、鉄、チタン、ニッケル、バナジウムおよびコバルトからなる群から選択される少なくとも1種の元素が添加されていてもよい。

[0016] 本発明は、また、原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆動力として結晶を析出および成長させるフラックス蒸発法により、白金基材上にコランダム結晶を形成することを特徴とするコランダム結晶形成体の製造方法を提供する。

[0017] 本発明によれば、フラックス蒸発法を用いることにより、白金基材上に直接コランダム結晶を成長させることが可能であるため、基材上に結晶を貼付したものとは異なり基材と結晶との接着強度が強いコランダム結晶形成体を得ることができ、種々の用途に用いることが可能となる。また、フラックス蒸発法では、天然のコランダム結晶に近い結晶が得られるため、宝飾品等としての価値が高いものとすることができる。さらに、フラックス蒸発法において用いる装置は高温炉および坩堝と単純であり、容易にコランダム結晶形成体を製造することができる。

[0018] また本発明においては、上記コランダム結晶は六角両錐形を基本形状とすることが好ましい。六角両錐形を基本形状とするコランダム結晶であれば、レーザー発振材料等に使用する際に切削加工等を施すことがなく、また切削加工を施す場合であっても六角両錐形の形状を利用して加工することができ、低コストでの実用化が可能なコランダム結晶形成体を提供することができるからである。

[0019] さらに本発明においては、上記フラックスは、モリブデン化合物を含有することが好ましい。また、上記モリブデン化合物は、酸化モリブデン、もしくは加熱により酸化モリブデンを生成する化合物であることが好ましい。フラックスとしてこのようなモリブデン化合物を用いることにより、板状結晶または針状結晶ではなく、六角両錐形の結晶を選択的に製造することができるからである。

[0020] 上記発明においては、上記フラックスは、蒸発抑制剤を含有していてもよい。これにより、フラックスの蒸発速度が抑えられ、多核発生および結晶成長速度を抑制できるため、高品質なコランダム結晶を得ることができるからである。

[0021] また上記発明においては、上記蒸発抑制剤は、アルカリ金属化合物であることが好ましい。さらに、上記アルカリ金属化合物は、アルカリ金属酸化物、あるいは加熱によ

りアルカリ金属酸化物を生成する化合物であることが好ましい。これらの化合物を用いることにより、効果的にフラックスの蒸発を抑制することができ、高品質で大型のコランダム結晶を得ることができるからである。

[0022] さらに上記発明においては、上記アルカリ金属化合物のアルカリ金属原子のモル数が、上記試料の全モル数に対して40mol%以下であることが好ましい。本発明においては、フラックスの蒸発を駆動力として核形成および結晶成長が促されるため、アルカリ金属化合物の含有量が上記範囲より多い場合、結晶化が妨げられる可能性があるからである。

[0023] また本発明においては、上記原料のモル数が、上記試料の全モル数に対して10mol%以下であることが好ましい。原料の含有量が上記範囲より多い場合、上記フラックスに原料が溶解しにくくなり、結晶化が妨げられる可能性があるからである。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、フラックス蒸発法を用いることにより六角両錐形を基本形状とするコランダム結晶を白金基材上に直接成長させることができるため、白金基材上にコランダム結晶を貼付したものとは異なり、白金基材とコランダム結晶との接着強度が強いという効果を奏する。さらに、レーザー発振材料等に使用する際には加工が容易であることから、低コストでの実用化が可能であり、また天然のコランダム結晶に近い結晶が得られるため、宝飾品等としての価値が高いという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明のコランダム結晶形成体の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明のコランダム結晶形成体に用いられるコランダム結晶の一例を示す形態図である。

[図3]本発明のコランダム結晶形成体に用いられるコランダム結晶のX線回折パターンの一例を示す回折図である。

[図4]本発明におけるコランダム結晶を説明するための説明図である。

[図5]本発明のコランダム結晶形成体の製造方法の一例を示す工程図である。

符号の説明

[0026] 1 … 白金基材

2 … コランダム結晶部

3 … コランダム結晶

4 … 試料

11 … 乳鉢

12 … 坩堝

13 … 高温炉

発明を実施するための最良の形態

[0027] 本発明は、コランダム結晶形成体およびその製造方法を含むものである。以下、それぞれについて詳細に説明する。

[0028] A. コランダム結晶形成体

まず、本発明のコランダム結晶形成体について説明する。

本発明のコランダム結晶形成体は、白金基材と、上記白金基材上に形成されたコランダム結晶部とを有することを特徴とするものである。

[0029] 本発明のコランダム結晶形成体について図面を参照しながら説明する。図1は、本発明のコランダム結晶形成体の一例を示す概略断面図である。図1に示すように、本発明のコランダム結晶形成体は、白金基材1と、この白金基材1上に形成されたコランダム結晶部2とを有するものである。また、コランダム結晶部2は、コランダム結晶3から構成されている。

[0030] 本発明のコランダム結晶形成体は、白金基材上に直接コランダム結晶が形成されたものである、すなわち白金基材上に直接コランダム結晶を成長させたものである。白金基材上に結晶を貼付したものとは異なり白金基材と結晶との接着強度が強いという利点を有し、種々の用途に用いることが可能である。

以下、このようなコランダム結晶形成体の各構成について説明する。

[0031] 1. コランダム結晶部

本発明に用いられるコランダム結晶部は、コランダム結晶により構成されているものである。

[0032] ここで、コランダム結晶について説明する。コランダム結晶は三方晶系に属するコランダム構造を有している。このコランダム構造は、ほぼ六方最密充填した格子の六配

位(八面体)位置の2/3を陽イオン(Al)が規則的に占有しており、陽イオン(Al)を中心とした AlO_6 八面体が一部で面を共有し、c軸方向に連結した構造をしている。

[0033] コランダム(Al_2O_3)はアルミナ多形の中でも最も安定であり、このようなコランダム構造を有するコランダム結晶は、融点が約2050℃であり、高硬度(モース硬度9)を有し、耐薬品性、耐摩耗性および耐候性に優れている。また、高温環境下においても高い電気絶縁性を示す。上述した性質を有することから、コランダム結晶は計器用軸受、マイクロメス、光スイッチ素子、レーザー発振材料等に用いられている。また、コランダム(Al_2O_3)のAlの一部がTiやFeまたはCr等に置換されることにより、色相が異なる結晶となり、これらの結晶は一般にサファイアやルビーと呼ばれ、宝飾品として用いられている。

[0034] 本発明に用いられるコランダム結晶部は、コランダム結晶により構成されているものであれば特に限定はされないが、中でも、後述するように所定の結晶面を有するコランダム結晶により構成されていることが好ましい。このコランダム結晶は、結晶面により2つの態様に分けることができる。以下、各態様について説明する。

[0035] (1)第1の態様

本発明に用いられるコランダム結晶部を構成するコランダム結晶の第1の態様は、{113}面、{012}面、{104}面、{110}面、{101}面、{116}面、{211}面、{122}面、{214}面、{100}面、{125}面、{223}面、{131}面、および{312}面からなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有するものである。

[0036] ここで、コランダム結晶の製造方法としては、従来からチョクラルスキー法、火炎熔融法、フラックス法、焼結法等が知られている。チョクラルスキー法または火炎熔融法により得られるコランダム結晶は棒状結晶であるため、複雑な結晶形状を有していない。また、焼結法により得られるコランダム結晶は成形後に焼結されるため、この場合も複雑な結晶形状を有していない。一方、フラックス徐冷法では板状結晶が得られることから、得られたコランダム結晶は結晶面を有するが、優位な結晶面が{001}面である。

[0037] このように従来では、棒状または板状のコランダム結晶が得られるため、レーザー発振材料等に使用する際には所望の形状となるように切削加工等を施す必要があり、

上述したようにコランダム結晶が高硬度を有することから、コストがかかるという不具合が生じていた。また、チョクラルスキー法および火炎熔融法により得られるコランダム結晶は不純物を含まないのに対し、天然のコランダム結晶は不純物を含むため、容易に判別することができ、宝飾品等としての価値は低いものであった。

[0038] 本態様において、コランダム結晶は所定の結晶面を有するものであり、このような結晶面は六角両錐形の結晶に由来するものである。六角両錐形の結晶とは、例えば図2に示すような形状を有するコランダム結晶を意味する。本態様においては、コランダム結晶が六角両錐形の結晶に由来することから、レーザー発振材料や宝飾品等に使用する際に切削加工等を施すことがなく、また切削加工を施す場合であってもコランダム結晶が有する結晶面を利用して加工することができることから、低コストで実用化することができるという利点を有する。

[0039] ここで、上記結晶および結晶面はX線回折装置を用いてそれぞれ同定および測定する。この際、三方晶系、 $a=4.759\text{ \AA}$ 、 $c=12.993\text{ \AA}$ とし、同定の際にはJCPDS No. 46-1212と比較する。コランダム結晶の結晶面のX線回折パターンの一例を図3(a)に示す。また図3(b)は、コランダム結晶を同定するために粉碎して測定したX線回折パターンである。本態様において、コランダム結晶が所定の結晶面を有するとは、例えば図3(a)に示すように、所定の結晶面のいずれかに帰属されるピークが検出されればよいものとする。なお、図3(c)はJCPDS No. 46-1212のX線回折パターンであり、図3(a)～(c)のX線回折パターンは、CuK α 線を用いて測定した。

[0040] また本発明において、例えば{101}面とは、(101)面と等価な全ての面、すなわち(101)面および(011)面、あるいはその倍数である(202)面、(022)面、(303)面、(033)面、(404)面および(044)面などを意味するものとし、他の所定の結晶面についても同様とする。

[0041] 本態様においては、上記コランダム結晶が所定の結晶面を有することにより、従来の製造方法により得られるコランダム結晶とは区別される。例えばチョクラルスキー法により得られるコランダム結晶は複雑な結晶形状を有しておらず、切削加工等を施しても特定の結晶面を有するように加工することはほとんど不可能である。また、フラックス徐冷法により得られるコランダム結晶は板状結晶であり、{001}面を優位な結晶

面とするが、上述したような六角両錐形の結晶に由来する結晶面を有するように加工することは通常不可能である。

[0042] また、上記コランダム結晶は、六角両錐形の結晶に由来するものであればよく、上記の結晶面以外の結晶面を有していてもよい。

[0043] なお、六角両錐形の結晶に由来するとは、上記コランダム結晶が六角両錐形を基本形状とするコランダム結晶であってもよく、六角両錐形のコランダム結晶に切削加工等を施したものであってもよいことを意味するものである。

[0044] また、六角両錐形を基本形状とするとは、図2に示すような六角両錐形を基本とすることを意味し、例えば図1に示すように六角錐状のコランダム結晶3であってもよく、図4(a)に示すように六角両錐をa, b軸方向に切断したような形のコランダム結晶3であってもよく、図4(b)に示すように六角両錐をc軸方向に切断したような形のコランダム結晶3であってもよい。ここで、図4(c)は図4(b)の上面図である。また、例えば図4(d)に示すように六角錐の一部が欠け、他の結晶面が出現しているコランダム結晶3であってもよい。

[0045] 本態様に用いられるコランダム結晶は、無色であってもよく、あるいは着色成分としてクロム、鉄、チタン、ニッケル、バナジウムおよびコバルトからなる群から選択される少なくとも1種の元素が添加されていてもよい。上記コランダム結晶が着色されたものである場合、上記の元素の組み合わせとしては特に限定はされなく、例えばクロムのみ、ニッケルのみ、バナジウムのみ、コバルトのみ、あるいは、鉄・チタン、ニッケル・クロム、ニッケル・クロム・鉄、ニッケル・チタン・鉄、およびチタン・クロム・鉄等の組み合わせを挙げることができる。

[0046] ここで、コランダム結晶は、クロム、鉄またはチタン等の添加物の種類により色相が異なるものとなることが知られている。例えば添加物のないものは無色であり、鉄およびチタンを添加したものは青色、クロムを添加したものは濃赤色、赤色もしくは桃色、ニッケルを添加したものは黄色、バナジウムを添加したものはアレキサンドライトカラー、ニッケルおよびクロム、あるいはニッケル、クロムおよび鉄を添加したものはオレンジ色、ニッケル、チタンおよび鉄を添加したものは黄緑色、チタン、クロムおよび鉄を添加したものは紫色、コバルトを添加したものは緑色となる。また、クロムが添加され

ている濃赤色のコランダム結晶以外のコランダム結晶を一般にサファイアと呼ぶ。

- [0047] なお、上記の元素が添加されていることは、EPMA(電子線マイクロアナライザー)、XPS(X線光電子分光分析)、またはEDX(エネルギー分散型X線分析)により確認することができる。
- [0048] また、上記コランダム結晶中の上記元素の含有量としては、元素の種類によっても異なるが、コランダム結晶が着色されるだけの量が含有されていれば特に限定はされなく、極微量であつてもよい。
- [0049] 上記コランダム結晶の組成は、化学量論的なものに限らず、化学量論的な組成からずれているものであつてもよい。本態様のコランダム結晶形成体は、後述するようにフラックス蒸発法により作製されることが好ましく、フラックス蒸発法により作製した場合、コランダム結晶にフラックス中に含まれる元素が不純物として含有される場合があるからである。なお、コランダム結晶中の不純物の含有量は、通常1mol%以下と極微量である。
- [0050] 本態様においては、コランダム結晶形成体はフラックス蒸発法により作製されることが好ましい。フラックス蒸発法において用いる装置は高温炉および坩堝と単純であり、容易に六角両錐形のコランダム結晶が得られるからである。また、用いるフラックスの種類により、板状結晶または針状結晶ではなく、選択的に六角両錐形の結晶を作製することができるからである。さらに、フラックス蒸発法により得られるコランダム結晶は、フラックス中に含まれる元素を不純物として含有する場合があることから、天然のコランダム結晶と同様に不純物を含む結晶とすることができ、天然に近いものであるため、宝飾品等としての価値が高いという利点を有するからである。
- [0051] なお、フラックス蒸発法等のコランダム結晶の形成方法に関しては、後述する「B. コランダム結晶形成体の製造方法」の欄に記載するため、ここでの説明は省略する。
- [0052] また本態様において、コランダム結晶は、故意に不純物を含有しているものであつてもよい。上述したように、不純物を含有することにより、天然に近いものとすることができ、宝飾品等としての価値が高いという利点を有するからである。
- [0053] (2)第2の態様
- 本発明に用いられるコランダム結晶部を構成するコランダム結晶の第2の態様は、{

001}面以外の優位な結晶面を有するものである。

[0054] 上記第1の態様で記載したように、従来のチョクラルスキー法、火炎熔融法または焼結法により得られるコランダム結晶は、複雑な結晶形状を有していない。また、フラックス徐冷法では板状結晶が得られることから、コランダム結晶は結晶面を有するが、優位な結晶面が{001}面である。

[0055] 本態様においては、コランダム結晶が{001}面以外の優位な結晶面を有しており、このような結晶面は板状結晶には由来せず、上記第1の態様と同様に六角両錐形の結晶に由来するものである。本態様においては、コランダム結晶が{001}面以外の優位な結晶面を有し、六角両錐形の結晶に由来するものであることから、レーザー発振材料や宝飾品等に使用する際に切削加工等を施すことがなく、また切削加工を施す場合であっても上記コランダム結晶が有する結晶面を利用して加工することができ、低コストで実用化することができるという利点を有する。

[0056] ここで、{001}面以外の優位な結晶面を有するとは、{001}面を有していないことを意味するか、また{001}面を有する場合は、X線回折パターンにおいて{001}面に帰属されるピークより強度の大きいピークが存在することを意味するものである。また、{001}面以外の優位な結晶面としては、上記第1の態様に記載した所定の結晶面のいずれかであることが好ましい。

[0057] なお、コランダム結晶のその他の点に関しては、上記第1の態様に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0058] 2. 白金基材

次に、本発明に用いられる白金基材について説明する。本発明に用いられる白金基材は、白金の単体であっても、白金を含む合金であってもよい。また、基体上に白金の単体または白金を含む合金の膜が形成されたものであってもよい。白金単体からなる白金基材は高価であるのに対し、白金合金からなる白金基材、または基体上に白金または白金合金の膜が形成された白金基材は、低コストであるという利点がある。

[0059] 上記白金基材が白金合金から構成される場合、この白金合金の合金成分としては、上記コランダム結晶との反応性が低い元素であれば特に限定はされなく、例えばパ

ラジウム等を挙げることができる。白金に対するパラジウム等の元素量は50%以下であることが好ましい。

[0060] また、上記白金基材が、基体上に白金単体または白金合金の膜が形成されたものであるある場合、用いられる基体としては、白金単体または白金合金の膜が形成可能であり、コランダム結晶の形成に悪影響を及ぼさないものであれば特に限定はされないが、後述する「B. コランダム結晶形成体の製造方法」の加熱・蒸発工程の欄に記載する最高保持温度に耐えうるものであることが好ましい。このような基体としては、サファイア、アルミナ、アルミナ-シリカ、炭化ケイ素等が挙げられる。

[0061] 上記白金単体または白金合金の膜は、基体の全面に形成されていることが好ましい。白金単体または白金合金の膜が基体の全面に形成されていない場合、例えばフラックス蒸発法により本発明のコランダム結晶形成体を作製した際に、白金単体または白金合金の膜に覆われていない基体の部分から、基体の構成材料の一部が溶出して、コランダム結晶の形成に悪影響を及ぼす可能性があるからである。なお、白金はコランダム結晶との反応性が低く、コランダム結晶の形成に影響を及ぼすことはないと考えられる。

[0062] また、上記白金単体または白金合金の膜の形成方法としては、スパッタ法、イオンプレーティング法、真空蒸着法などの一般的な蒸着法が挙げられる。上記白金単体または白金合金の膜厚としては、基体の全面を被覆することができると膜厚であれば特に限定はされないが、コスト面を考慮すると膜厚は薄い方が好ましい。

[0063] 本発明に用いられる白金基材の形状としては特に限定されるものではなく、コランダム結晶形成体の用途によって適宜選択される。例えば、板状、棒状、ワイヤー状、リング状、立方体、凹凸形状、球状、三次元形状、錐状（円錐、角錐など）、柱状（円柱、角柱など）等が挙げられる。また、例えば指輪の爪の間やメッシュ籠内部などの中空状であってもよい。

[0064] B. コランダム結晶形成体の製造方法

次に、本発明のコランダム結晶形成体の製造方法について説明する。

本発明のコランダム結晶形成体の製造方法は、原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆動力として結晶を析出および成長させるフラックス

蒸発法により、白金基材上にコランダム結晶を形成することを特徴とするものである。

[0065] フラックス法とは、溶液法的一种であり、融剤法とも呼ばれるものである。フラックス法により結晶を成長させる際には、フラックスとなる適当な塩または酸化物と、溶質となる原料とを混合し、加熱溶解した後、溶液を徐冷あるいはフラックスを蒸発させながら過飽和状態をつくり、結晶を成長させる。この過飽和状態の形成方法の違いにより、フラックス蒸発法、フラックス徐冷法およびフラックス温度勾配法に大別される。

[0066] 本発明は、上記の中でもフラックス蒸発法を用いるものである。フラックス蒸発法とは、フラックスの蒸発を駆動力とした核形成および結晶成長を促す方法であり、例えば図5(b)に示すように、フラックスおよび原料を含有する試料4および白金基材1が配置された坩堝12を高温炉13中に設置し、加熱して試料4中のフラックスを蒸発させて白金基材1上にコランダム結晶3を析出・成長させると、図5(c)に示すように白金基材1およびコランダム結晶3を有するコランダム結晶形成体を含有する試料4'が得られる。この残存した試料4'を適当な媒体に溶解させることにより、白金基材1およびコランダム結晶3を有するコランダム結晶形成体を分離することができる。

[0067] ここで、白金基材上にコランダム結晶が形成される機構は以下のように考えられる。すなわち、例えば加熱しても溶解せずに溶け残った酸化アルミニウムの粒が核となり結晶が析出する。この際、白金基材付近で析出した結晶は、結晶成長過程で白金基材に接触することになる。この白金基材に接触した結晶は、白金基材がある方向にはもはや成長することができないため、その他の方向にのみ成長する。これにより、白金基材上にコランダム結晶が接着することになり、さらに結晶成長が起こるため、白金基材上にコランダム結晶を成長させることが可能となるのである。

[0068] また本発明においては、コランダム結晶は、上述したように白金基材上に析出および成長するだけでなく、例えば坩堝の壁面に析出および成長する場合もある。本発明に用いられる坩堝は、後述するように通常は白金坩堝であることから、上記と同様の機構により白金坩堝の壁面にもコランダム結晶が析出および成長するのである。本発明においては、このように白金坩堝の壁面にコランダム結晶が成長した場合であっても、白金基材上にコランダム結晶を成長させることができるので、コランダム結晶形成体を得ることができる。

- [0069] フラックス法を用いたコランダム結晶の製造方法としては、溶液を徐冷しながら過飽和状態をつくり結晶を成長させるフラックス徐冷法により、酸化リチウム－酸化(フッ化)鉛、酸化リチウム－酸化タングステン－酸化(フッ化)鉛、または酸化ビスマス－酸化ランタン－酸化(フッ化)鉛等の鉛系フラックスを用いて、板状結晶が得られることが知られている。しかしながら、この方法により得られる結晶は薄い板状結晶のみであり、大型で高品質な結晶を製造することは困難であった。したがって、レーザー発振材料等に使用する際には板状結晶を所望の形状に切削する必要がある、さらにコランダム結晶は高硬度を有することから、コストがかかるという不具合が生じていた。
- [0070] このような問題がある一方で、フラックス法ではフラックス中に含まれる元素が不純物として結晶に含有される場合があるため、チョクラルスキー法等とは異なり、得られるコランダム結晶は不純物を含み、天然のコランダム結晶に近いものとすることができることから、宝飾品等としての価値が高いものが得られるという利点を有する。
- [0071] 本発明においては、フラックス蒸発法を用いることにより、例えば図1に示すような六角両錐形を基本形状とするコランダム結晶を形成することが可能であるため、実用化する際の加工が容易であり、安価に高付加価値のコランダム結晶を提供することができる。また、フラックス蒸発法に用いる装置は、図5(b)に示すように高温炉13および坩堝12があればよく単純であり、フラックス蒸発法では、フラックスを蒸発させて結晶を析出・成長させ、残存した試料を適当な媒体に溶解させるとコランダム結晶が得られることから、製造工程が簡便である。さらに上述したように、フラックス蒸発法では、コランダム結晶がフラックス中に含まれる元素を不純物として含有する場合があり、天然のコランダム結晶に近いものが得られるため、宝飾品等としての価値が高いコランダム結晶を形成することが可能である。
- [0072] なお、本発明において、六角両錐形を基本形状とするコランダム結晶とは、図2に示すような六角両錐形の結晶を基本とするものであれば特に限定はされなく、例えば図1に示すように六角錐状のコランダム結晶3であってもよく、図4(a)に示すように六角両錐をa, b軸方向に切断したような形のコランダム結晶3であってもよく、図4(b)に示すように六角両錐をc軸方向に切断したような形のコランダム結晶3であってもよい。ここで、図4(c)は図4(b)の上面図である。また、例えば図4(d)に示すように六角

錐の一部が欠け、他の結晶面が出現しているコランダム結晶3であってもよい。

[0073] 図5は本発明のコランダム結晶形成体の製造方法の一例を示す工程図である。図5に示すように、本発明のコランダム結晶形成体の製造方法は、乳鉢11にてフラックスおよび原料を攪拌して試料4を調製する試料調製工程(図5(a))と、上記試料4および白金基材1を配置した坩堝12を高温炉13中に設置して加熱し、さらに高温保持してフラックスを蒸発させる加熱・蒸発工程(図5(b))と、上記加熱・蒸発工程において溶融した試料4'を冷却する冷却工程(図5(c))と、上記加熱・蒸発工程および上記冷却工程後に残存した試料4'を適当な媒体に溶解させて白金基材1およびコランダム結晶3を有するコランダム結晶形成体を分離する分離工程(図5(d))とを有するものである。

以下、このようなコランダム結晶形成体の製造方法の各工程について説明する。

[0074] 1. 試料調製工程

本発明のコランダム結晶形成体の製造方法においては、まずフラックスおよび原料を攪拌して試料を調製する試料調製工程が行われる。

[0075] 本工程において、フラックスおよび原料の攪拌方法としては、均一に攪拌することができる方法であれば特に限定はされないが、例えば乳鉢でフラックスおよび原料を十分に攪拌する方法を用いることができる。

[0076] 本発明に用いられる試料は、フラックスおよび原料を含有するものである。以下、フラックスおよび原料について説明する。

[0077] (1) フラックス

本発明に用いられるフラックスは、後述する加熱・蒸発工程において蒸発するものであり、かつ後述する分離工程において適当な媒体に溶解するものであれば特に限定はされないが、モリブデン化合物を含有することが好ましい。上記フラックスがモリブデン化合物を含有することにより、板状または針状のコランダム結晶ではなく、六角両錐形を基本形状とするコランダム結晶を選択的に形成することが可能となるからである。

[0078] このようなモリブデン化合物としては、酸化モリブデン、あるいは後述する加熱・蒸発工程において加熱することにより酸化モリブデンを生成する化合物を用いることがで

きる。また、加熱により酸化モリブデンを生成する化合物としては、例えば炭酸モリブデン、硫酸モリブデン、硝酸モリブデン、モリブデン水酸化物、およびこれらの水和物等が挙げられる。本発明においては、上記の中でも、酸化モリブデンを用いることが好ましい。

[0079] また、本発明においては、上記フラックスが蒸発抑制剤を含有していてもよい。これにより、フラックスの蒸発速度が抑えられ、多核発生および結晶成長速度を抑制することができるため、高品質なコランダム結晶を得ることが可能となるからである。

[0080] 一方、フラックスが上記蒸発抑制剤を含有しない場合は、核形成の速度が速く、核が多く形成されるため、白金基材上に多数のコランダム結晶を形成することができる。

[0081] 上記蒸発抑制剤としては、フラックスの蒸発を抑制することができるものであり、かつ後述する分離工程において適当な媒体に溶解するものであれば特に限定はされないが、本発明においてはアルカリ金属化合物を用いることが好ましい。アルカリ金属化合物を用いることにより、効果的にフラックスの蒸発を抑制することができ、高品質で大型のコランダム結晶を得ることができるからである。

[0082] このようなアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属酸化物、あるいは後述する加熱・蒸発工程において加熱することによりアルカリ金属酸化物を生成する化合物を用いることができる。上記の加熱によりアルカリ金属酸化物を生成する化合物としては、例えば炭酸アルカリ金属、硫酸アルカリ金属、硝酸アルカリ金属、アルカリ金属水酸化物、およびこれらの水和物等が挙げられる。本発明においては、上記の中でも Li_2O 、 Na_2O および K_2O からなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ金属酸化物を生成するものであることが好ましい。具体的には、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 等が挙げられる。

[0083] また、上記アルカリ金属化合物の含有量としては、アルカリ金属化合物のアルカリ金属原子のモル数が、上記試料の全モル数に対して40mol%以下、中でも30mol%以下、特に20mol%以下の範囲となるように含有されることが好ましい。本発明においては、フラックスの蒸発を駆動力として核形成および結晶成長が促されるため、アルカリ金属化合物の含有量が上記範囲より多い場合、結晶化が妨げられる可能性

があるからである。

[0084] (2)原料

次に、本発明に用いられる原料について説明する。本発明に用いられる原料としては、上述した「A. コランダム結晶形成体」の欄に記載したように、コランダム結晶の添加物により異なるものである。例えば、無色のコランダム結晶を形成する場合、原料としてはアルミニウム化合物があればよい。また、クロムが添加されているコランダム結晶を形成する場合、用いられる原料はアルミニウム化合物およびクロム化合物である。以下、無色のコランダム結晶、クロム添加のコランダム結晶、鉄およびチタン添加のコランダム結晶を例として挙げる。

[0085] (無色のコランダム結晶)

本発明において、無色のコランダム結晶を形成する場合、原料としてはアルミニウム化合物があればよい。

[0086] 上記アルミニウム化合物としては、酸化アルミニウム、あるいは後述する加熱・蒸発工程において加熱することにより酸化アルミニウムを生成する化合物を用いることができる。上記の加熱により酸化アルミニウムを生成する化合物としては、例えば水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、およびこれらの水和物等が挙げられる。本発明においては、中でも酸化アルミニウムを用いることが好ましい。

[0087] 本発明において、上記原料の含有量としては、原料のモル数が上記試料の全モル数に対して10mol%以下であることが好ましい。原料の含有量が上記範囲より多い場合、上記フラックスに原料が溶解しにくくなり、結晶化が妨げられる可能性があるからである。また、原料が少量でも含有されていれば結晶は形成されるため、原料の含有量の下限值としては特に限定されない。

[0088] (クロム添加のコランダム結晶)

本発明において、クロム添加のコランダム結晶を形成する場合、用いられる原料はアルミニウム化合物およびクロム化合物である。

[0089] 上記クロム化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において溶融するものであれば特に限定はされないが、加熱によりクロムイオンを生成する化合物であることが好

ましい。上記の加熱によりクロムイオンを生成する化合物としては、例えば酸化クロム、水酸化クロム、硫酸クロム、炭酸クロム、硝酸クロム、およびこれらの水和物等が挙げられる。中でも、本発明においては酸化クロムを用いることが好ましい。

[0090] また、アルミニウム化合物とクロム化合物との混合比としては、コランダム結晶が着色されるだけのクロム化合物が添加されていれば特に限定はされない。例えば原料として酸化アルミニウムおよび酸化クロムを用いた場合、酸化クロムの添加量は、酸化アルミニウムの重量に対して5重量%以下となるように混合すればよく、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下となるように混合する。上記の混合比を上記範囲とすることにより、コランダム結晶が鮮やかな濃い赤色に着色されるからである。

[0091] なお、アルミニウム化合物および原料の含有量については、上記無色のコランダム結晶の欄に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0092] (鉄およびチタン添加のコランダム結晶)

本発明において、鉄およびチタン添加のコランダム結晶を形成する場合、用いられる原料はアルミニウム化合物、鉄化合物およびチタン化合物である。

[0093] 上記鉄化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において熔融するものであれば特に限定はされないが、加熱により鉄イオンを生成する化合物であることが好ましい。上記の加熱により鉄イオンを生成する化合物としては、例えば酸化鉄、水酸化鉄、硫酸鉄、炭酸鉄、硝酸鉄、塩化鉄、クエン酸鉄、リン酸鉄、フッ化鉄、ヨウ化鉄、シュウ酸鉄、およびこれらの水和物等が挙げられる。中でも、本発明においては酸化鉄を用いることが好ましい。この場合、上記酸化鉄における鉄の価数は、2価であっても3価であってもよく、また2価および3価の鉄が混在していてもよい。

[0094] また、上記チタン化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において熔融するものであれば特に限定はされないが、加熱によりチタンイオンを生成する化合物であることが好ましい。上記の加熱によりチタンイオンを生成する化合物としては、例えば酸化チタン、窒化チタン、チタンテトライソプロポキシド、シュウ酸チタン、硫化チタン、臭化チタン、塩化チタン、およびこれらの水和物等が挙げられる。中でも、本発明においては酸化チタンを用いることが好ましい。この場合、上記酸化チタンにおけるチタンの価数としては2価、3価および4価が挙げられる。チタンの価数は、単一であってもよく

、混在していてもよい。

[0095] アルミニウム化合物と、鉄化合物およびチタン化合物との混合比としては、コランダム結晶が着色されるだけの鉄化合物およびチタン化合物が添加されていれば特に限定はされない。例えば原料として酸化アルミニウム、酸化鉄および酸化チタンを用いた場合、酸化鉄および酸化チタンの合計添加量は、酸化アルミニウムの重量に対して5重量%以下となるように混合すればよく、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下となるように混合する。上記の混合比を上記範囲とすることにより、コランダム結晶が鮮やかな青色に着色されるからである。

[0096] さらに、鉄化合物とチタン化合物との混合比としては、鉄およびチタンの価数によっても異なるが、通常は鉄元素とチタン元素との重量比が $\text{Fe}:\text{Ti}=1:0.05\sim 20$ となるように混合する。中でも $1:0.07\sim 15$ 、特に $1:0.1\sim 10$ となるように混合することが好ましい。上記の混合比を上記範囲とすることにより、鮮やかな青色を発色するコランダム結晶を得ることができるからである。

[0097] なお、アルミニウム化合物および原料の含有量については、上記無色のコランダム結晶の欄に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0098] (その他)

本発明において、ニッケル、バナジウムまたはコバルトが添加されているコランダム結晶を形成する場合は、ニッケル化合物、バナジウム化合物またはコバルト化合物を用いればよい。

[0099] ニッケル化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において熔融するものであれば特に限定はされないが、加熱によりニッケルイオンを生成する化合物であることが好ましい。上記の加熱によりニッケルイオンを生成する化合物としては、例えば酢酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、水酸化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硝酸ニッケル、酸化ニッケル、スルファミン酸ニッケル、硫酸ニッケル、およびこれらの水和物等が挙げられる。中でも、酸化ニッケルを用いることが好ましい。この場合、上記酸化ニッケルにおけるニッケルの価数としては、2価であっても3価であってもよく、また2価および3価のニッケルが混在していてもよい。

[0100] また、バナジウム化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において熔融するもの

であれば特に限定はされないが、加熱によりバナジウムイオンを生成する化合物であることが好ましい。上記の加熱によりバナジウムイオンを生成する化合物としては、例えば炭化バナジウム、塩化バナジウム、酸化バナジウム、酸化硫酸バナジウム、酸化シュウ酸バナジウム、およびこれらの水和物等が挙げられる。中でも、酸化バナジウムを用いることが好ましい。この場合、上記酸化バナジウムにおけるバナジウムの価数としては3価、4価および5価が挙げられる。バナジウムの価数は、単一であってもよく、混在していてもよい。

[0101] さらに、コバルト化合物としては、後述する加熱・蒸発工程において溶融するものであれば特に限定はされないが、加熱によりコバルトイオンを生成する化合物であることが好ましい。上記の加熱によりコバルトイオンを生成する化合物としては、例えば臭化コバルト、塩化コバルト、クエン酸コバルト、フッ化コバルト、グルコン酸コバルト、水酸化コバルト、ヨウ化コバルト、硝酸コバルト、シュウ酸コバルト、酸化コバルト、リン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、硫酸コバルト、硫化コバルト、およびこれらの水和物等が挙げられる。中でも、本発明においては、クエン酸コバルト、フッ化コバルト、グルコン酸コバルト、水酸化コバルト、ヨウ化コバルト、シュウ酸コバルト、酸化コバルト、リン酸コバルト、ステアリン酸コバルトを用いることが好ましい。特に、酸化コバルト、水酸化コバルト、ステアリン酸コバルト、リン酸コバルトを用いることが好ましい。この場合、上記コバルト化合物におけるコバルトの価数としては、2価であっても3価であってもよく、また2価および3価のコバルトが混在していてもよい。

[0102] 上述したニッケル化合物、バナジウム化合物、またはコバルト化合物の添加量としては、コランダム結晶が着色されるだけの量が添加されていれば特に限定はされない。

[0103] 本発明においては、上述したアルミニウム化合物と、鉄化合物、チタン化合物、ニッケル化合物、バナジウム化合物またはコバルト化合物とを種々に組み合わせて用いることができ、これらの化合物の混合比としてはコランダム結晶形成体の用途に応じて適宜選択される。

[0104] (3)その他

本発明においては、上記試料に不純物を含有させてもよい。これにより、天然に近

い結晶を得ることができ、宝飾品等としての価値が高いコランダム結晶を提供することができるからである。

[0105] 2. 加熱・蒸発工程

次に、本発明における加熱・蒸発工程について説明する。本発明における加熱・蒸発工程は、フラックスおよび原料を含有する試料を加熱し、さらに高温保持してフラックスを蒸発させる工程である。

[0106] 本工程においては、上記試料調製工程において調製された試料および白金基材を坩堝内に配置して蓋をかぶせ、例えば図5(b)に示すように試料3および白金基材1が配置された坩堝12を高温炉13中に設置する。次いで、最高保持温度まで昇温し、その温度にて所定時間保持することにより、試料4中のフラックスが蒸発し、このフラックスの蒸発を駆動力として核形成および結晶成長が促される。これにより、白金基材1上にコランダム結晶3が形成される。

[0107] 本工程における最高保持温度としては、上記試料が溶融する温度であれば特に限定はされないが、具体的には950℃～1300℃、中でも975℃～1250℃、特に1000℃～1200℃の範囲内であることが好ましい。

[0108] また、上記最高保持温度に設定する際の昇温速度としては、上記試料を均一に加熱することができる速度であれば特に限定はされない。さらに、上記最高保持温度にて保持する時間としては、十分に結晶を成長させることができる時間であれば特に限定はされない。

[0109] 本工程に用いられる坩堝としては、上記最高保持温度に耐えうるものであり、上述した試料と反応性が低いものであれば特に限定はされないが、通常は白金坩堝を用いることとする。

[0110] なお、白金基材については、上述した「A. コランダム結晶形成体」の欄に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0111] 上記白金基材の配置方法としては、白金基材の形状、大きさ等によっても異なるが、坩堝内で上記試料と接するように配置されていれば特に限定はされない。例えば、坩堝の壁面や底面に沿って白金基材を配置した後に試料を充填する、試料を坩堝内に充填した後に白金基材を試料中に配置するなどの方法を用いることができる。ま

た、例えばワイヤー状の白金基材を用いる場合、ワイヤーを坩堝の上部から吊下げることににより試料と白金基材とを接触させることもできる。

[0112] 3. 冷却工程

次に、本発明における冷却工程について説明する。本発明における冷却工程は、上記加熱・蒸発工程において熔融した試料を冷却する工程である。

[0113] 本工程においては、例えば図5(b)に示すような高温炉13から試料4および白金基材1が配置された坩堝12を取り出し、図5(c)に示すように室温となるまで坩堝12を冷却する。

[0114] 冷却方法としては、室温になるまで冷却することができる方法であればよく、坩堝を放冷する方法等が挙げられる。

[0115] 4. 分離工程

次に、本発明における分離工程について説明する。本発明における分離工程は、上記加熱・蒸発工程および上記冷却工程後に残存した試料を適当な媒体に溶解させることにより、コランダム結晶形成体を分離する工程である。

[0116] 上記冷却工程後の坩堝においては、例えば図5(c)に示すように試料4'が白金基材1およびコランダム結晶3を有するコランダム結晶形成体を取り込んで残存している。本工程においては、この残存した試料を適当な媒体に溶解させることにより、コランダム結晶形成体のみを容易に分離することができる。

[0117] 上記の残存した試料を溶解させるために用いる媒体としては、コランダム結晶に影響を及ぼさず、コランダム結晶および白金基材以外の残存した試料を溶解させることができるものであれば特に限定はされないが、例えば冷水、温水、熱水等を挙げることができる。

[0118] なお、本発明のコランダム結晶形成体の製造方法により形成されるコランダム結晶に関しては、上述した「A. コランダム結晶形成体」の欄に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0119] 5. その他

本発明においては、上述したように、坩堝の壁面等にコランダム結晶が成長する場合もある。この場合、コランダム結晶が付着している坩堝を、硫酸水素カリウム等の酸

融剤を用いて酸融解処理を行うことにより、坩堝の壁面等からコランダム結晶を剥がすことができる。これにより、坩堝を繰り返し使用することが可能となる。

- [0120] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するもの、またはそれらの均等物は、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

- [0121] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

[実施例]

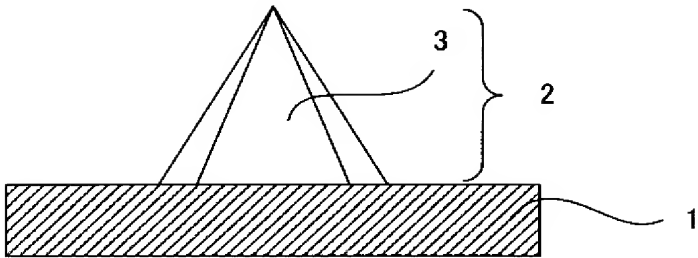
酸化アルミニウム(1.5g)、酸化クロム(0.008g)、酸化モリブデン(28.5g)および炭酸リチウム(1.5g)を秤量し、乳鉢に入れた。この混合試料を乳鉢中で約20分間乾式混合した。その後、上記混合試料および白金板(厚さ0.5mm、1cm角)を白金るつぼに充填し、ふたをして、電気炉中に設置した。電気炉を毎時45℃の速度で1100℃まで加熱し、その温度で5時間保持した。保持後、電気炉からるつぼを取り出し、室温まで放冷した。室温まで冷却したるつぼを温水中に入れ、コランダム結晶形成体を分離・回収した。得られたコランダム結晶形成体のコランダム結晶は、クロムが添加されたものであり、六角錐状の形状を有し、濃赤色透明であった。

請求の範囲

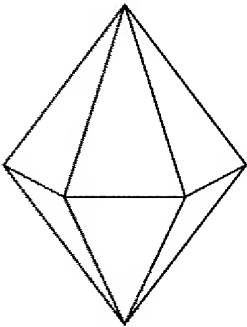
- [1] 白金基材と、前記白金基材上に形成されたコランダム結晶部とを有することを特徴とするコランダム結晶形成体。
- [2] 前記コランダム結晶部は、{113}面、{012}面、{104}面、{110}面、{101}面、{116}面、{211}面、{122}面、{214}面、{100}面、{125}面、{223}面、{131}面、および{312}面からなる群から選択される少なくとも1つの結晶面を有するコランダム結晶からなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のコランダム結晶形成体。
- [3] 前記コランダム結晶部は、{001}面以外の優位な結晶面を有するコランダム結晶からなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のコランダム結晶形成体。
- [4] 前記コランダム結晶は、六角両錐形の結晶に由来することを特徴とする請求の範囲第2項または請求の範囲第3項に記載のコランダム結晶形成体。
- [5] 前記コランダム結晶は無色であることを特徴とする請求の範囲第2項から請求の範囲第4項までのいずれかの請求の範囲に記載のコランダム結晶形成体。
- [6] 前記コランダム結晶中に、着色成分としてクロム、鉄、チタン、ニッケル、バナジウムおよびコバルトからなる群から選択される少なくとも1種の元素が添加されていることを特徴とする請求の範囲第2項から請求の範囲第4項までのいずれかの請求の範囲に記載のコランダム結晶形成体。
- [7] 原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆動力として結晶を析出および成長させるフラックス蒸発法により、白金基材上にコランダム結晶を形成することを特徴とするコランダム結晶形成体の製造方法。
- [8] 前記コランダム結晶は六角両錐形を基本形状とすることを特徴とする請求の範囲第7項に記載のコランダム結晶形成体の製造方法。
- [9] 前記フラックスは、モリブデン化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第7項または請求の範囲第8項に記載のコランダム結晶形成体の製造方法。
- [10] 前記モリブデン化合物は、酸化モリブデン、もしくは加熱により酸化モリブデンを生成する化合物であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載のコランダム結晶形成体の製造方法。

- [11] 前記フラックスは、蒸発抑制剤を含有することを特徴とする請求の範囲第9項または請求の範囲第10項に記載のコランダム結晶形成体の製造方法。
- [12] 前記蒸発抑制剤は、アルカリ金属化合物であることを特徴とする請求の範囲第11項に記載のコランダム結晶形成体の製造方法。
- [13] 前記アルカリ金属化合物は、アルカリ金属酸化物、あるいは加熱によりアルカリ金属酸化物を生成する化合物であることを特徴とする請求の範囲第12項に記載のコランダム結晶形成体の製造方法。
- [14] 前記アルカリ金属化合物のアルカリ金属原子のモル数が、前記試料の全モル数に対して40mol%以下であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載のコランダム結晶形成体の製造方法。
- [15] 前記原料のモル数が、前記試料の全モル数に対して10mol%以下であることを特徴とする請求の範囲第7項から請求の範囲第14項までのいずれかの請求の範囲に記載のコランダム結晶形成体の製造方法。

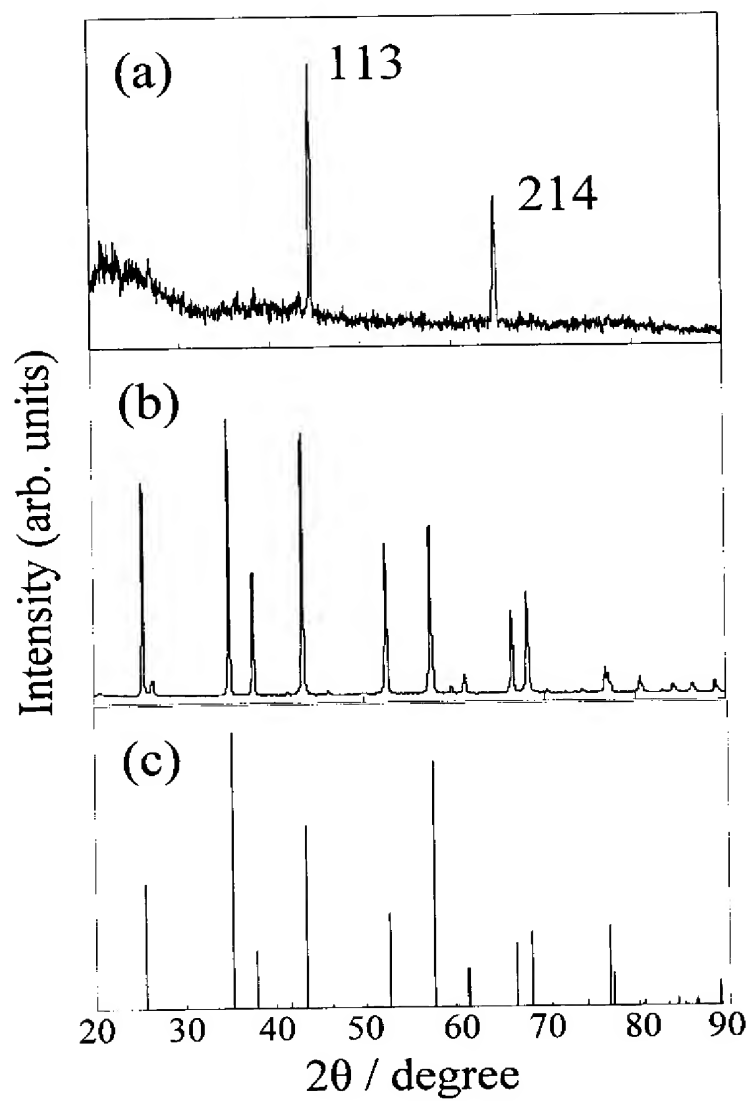
[図1]



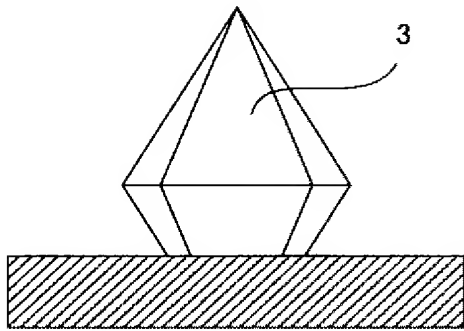
[図2]



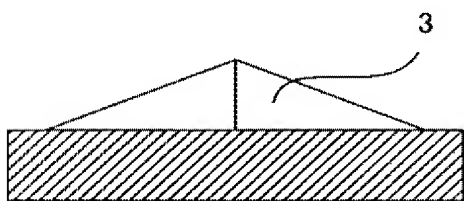
[図3]



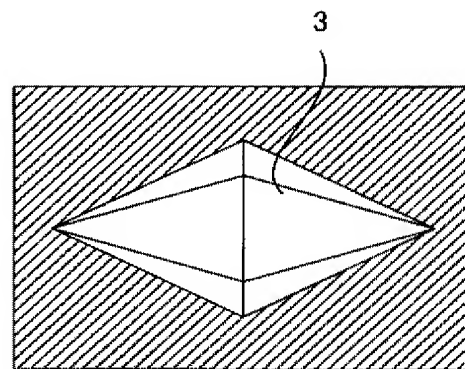
[図4]



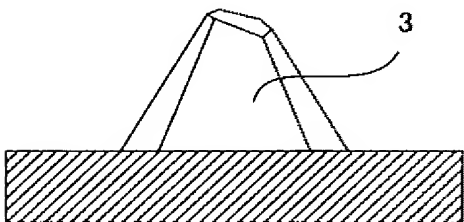
(a)



(b)

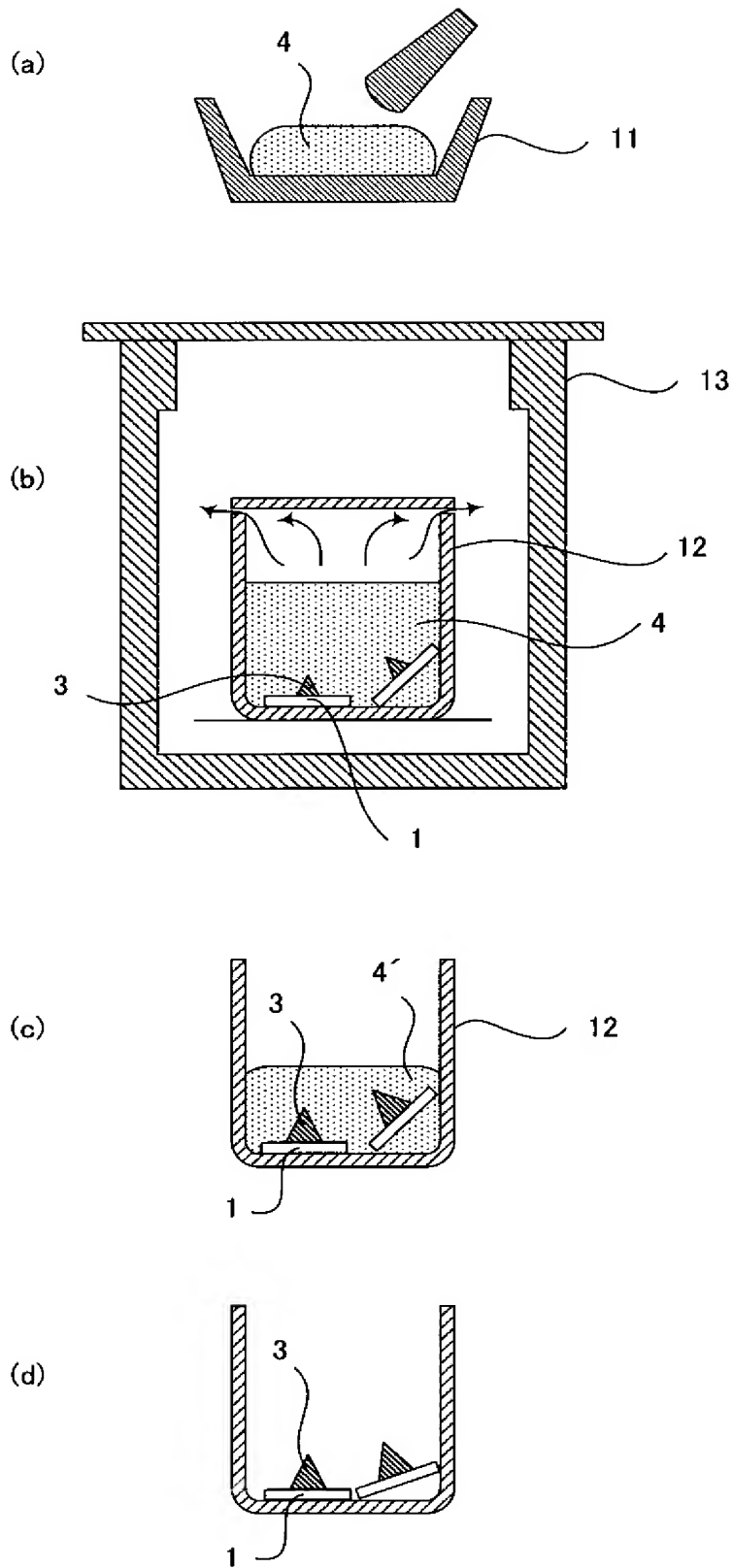


(c)



(d)

[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C30B29/20, C30B9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C30B29/20, C30B9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPLUS (JICST)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-007450 A (Mari KISHI), 13 January, 1998 (13.01.98), Par. No. [0017]; Fig. 6 (Family: none)	1 2-6
Y	JP 40-026525 B1 (NGK Insulators, Ltd.), 17 November, 1965 (17.11.65), Column 2, lines 10 to 20; column 5, line 22 to column 7, line 10; tables 1 to 3; Fig. 2 (Family: none)	2-6
Y A	JP 63-017297 A (Matsushima Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 January, 1988 (25.01.88), Claims; examples 1, 2; Fig. 1 (Family: none)	1, 7, 9, 10, 15 2-6, 8, 11-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 March, 2005 (23.03.05)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002496

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 52-117896 A (Hitachi, Ltd.), 03 October, 1977 (03.10.77), Page 2, upper left column, line 19 to lower left column, line 14 (Family: none)	1, 7, 9, 10, 15
A	S. OISHI et al., Growth of emerald crystal by the evaporation of molybdenum trioxide flux, BRITISH CERAMIC TRANSACTIONS, 1993, Vol.92, No.5, pages 214 to 216	1-15
P, A	S. OISHI et al., Flux growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals, JOURNAL OF AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2004, Vol.126, pages 4768 to 4769	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁷ C30B29/20, C30B9/02			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁷ C30B29/20, C30B9/02			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
JSTPLUS (JICST)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 10-007450 A (岸 真理) 1998.01.13	1	
Y	【0017】 , 【図6】 (ファミリーなし)	2-6	
Y	JP 40-026525 B1 (日本碍子株式会社) 1965.11.17 第2欄10行-20行, 第5欄22行 - 第7欄10行, 第1表-第3表, 第2図 (ファミリーなし)	2-6	
Y	JP 63-017297 A (松島工業株式会社) 1988.01.25	1, 7, 9, 10, 15	
A	特許請求の範囲, 実施例1, 実施例2, 第1図 (ファミリーなし)	2-6, 8, 11-14	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 23.03.2005		国際調査報告の発送日 12.04.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 宮澤 尚之	4G 3551
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 52-117896 A (株式会社日立製作所) 1977.10.03 第2頁左上欄19行-左下欄14行 (ファミリーなし)	1, 7, 9, 10, 15
A	S. Oishi et al, Growth of emerald crystal by the evaporation of molybdenum trioxide flux, BRITISH CERAMIC TRANSACTIONS, 1993, vol 92, No. 5, p. 214-216	1-15
PA	S. Oishi et al, Flux growth of hexagonal bipyramidal ruby crystals, JOURNAL OF AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2004, vol 126, p. 4768-4769	1-15

第IV欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明は、基材上に直接コランダム結晶が成長したコランダム結晶形成体、およびこのコランダム結晶形成体を容易に安価に製造することが可能な製造方法を提供することを主目的とするものである。

本発明は、白金基材と、上記白金基材上に形成されたコランダム結晶部とを有することを特徴とするコランダム結晶形成体を提供する。また、原料およびフラックスを含有する試料を加熱し、フラックスの蒸発を駆動力として結晶を析出および成長させるフラックス蒸発法により、白金基材上にコランダム結晶を形成することを特徴とするコランダム結晶形成体の製造方法を提供する。